

Jacob, Rebecca (GCI)

353653

From: STIC-ILL  
Sent: Friday, June 29, 2001 4:14 PM  
To: Jacob, Rebecca (GCI)  
Subject: FW: ILL order

-----Original Message-----

From: Bates, Darcy  
Sent: Friday, June 29, 2001 3:37 PM  
To: STIC-ILL  
Cc: Schulwitz, Paul (Signal); Harrison, Jeff; Thompson, Odessa (Signal); Sarkar, Asok  
Subject: ILL order

Hi,

We do not have the following items in STIC. Please order these items for Asok Sarkar, CP4-4D20.

ILL Ordering Information

Date Needed<7-3-01>

Art Unit or Location <2813>

Telephone Number <308-2521>

Case # <09/556795>

# 3

COMPLETED

Title: Micro-forming of amorphous alloys. Amorphous micro-gear forming

Author(s): Inoue, Akihisa; Saotome, Yasunori

CS: Inst. Mater. Res., Tohoku Univ., Sendai, 980, Japan

Source: Kinzoku (1993), 63(3), 51-7

CODEN: KNZKAI; ISSN: 0368-6337

Journal; General Review

Japanese

Thank you,

Darcy Bates  
EIC 2800 Library Technician  
U.S. Patent & Trademark Office  
(703)306-5419 Email: STIC-EIC2800  
dbates@uspto.gov

NOTICE: This material may be protected  
by copyright law (Title 17, U.S. Code)

## 特集 マイクロマシンと材料技術

# アモルファス合金の微細成形

## アモルファスマイクロ歯車の加工

井上 明久・早乙女 康典

### アモルファス合金のバルク成形加工 に関する従来の研究

アモルファス合金は結晶質合金では得られない種々の優れた特性を有しており、それらの特性を生かした分野で実用されている。しかしながら、アモルファス合金の形態は通常薄帯、細線、粉末の特殊形状に限られており、このために応用分野が制約されてきた。この制約を打破するために、アモルファス合金粉末のバルク材への成形加工に関する研究が数多く行われてきた。しかし、このプロセスにより得られたアモルファスバルク材の引張強度は単ロール法により得たアモルファス薄帯に比べてはるかに低く、アモルファス薄帯とほぼ同じ特性をもつバルク状アモルファス合金の作成が強く望まれていた。最近、筆者らは、Mg基、La基、Ti基、Zr基およびHf基などの数多くのアモルファス合金がきわめて大きなアモルファス形成能を有し<sup>1)</sup>、金型铸造法<sup>2)</sup>や高压铸造法<sup>3)</sup>により溶融状態から瞬時に1~9 mmの厚さをもったバルク状アモルファス合金として作成でき、しかもアモルファスバルク材の熱的安定性や機械的性質がアモルファス薄帯に匹敵していることを報告している。さらに、これらのアモルファス合金は、結晶化開始温度( $T_x$ )以下の温度域で50 K以上の広い過冷却液体域を有している<sup>4)</sup>。

これらの結果は、上記の合金系のアモルファスバルクを铸造法で作成後、過冷却液体域で加工することにより優れた特性を損なうことなく、種々の形状と寸法をもつたアモルファス合金を作り出せることを示唆している。このような観点に基づき、筆者らは、大きなアモルファス形成能をもつアモルファス合金の過冷却液体域での粘性流動などの基礎特性を調べるとともに、過冷却液体の大さな粘性流動を利用することによるバルクアモルファス合金の成形特性に関する研究を行っている。本稿では、大きなガラス形成能をもつアモルファス合金系、これら

の合金を用いることによるバルク状アモルファス合金の作成と性質、バルク状アモルファス合金の過冷却液体域での物性および微細成形特性を示した後、これらの知見に基づいて行ったマイクロ歯車の試作について紹介する。

### 大きなガラス形成能をもつ アモルファス合金系

現在実用されているFe基やCo基などのアモルファス合金を作成するためには10<sup>4</sup>K/s以上の冷却速度が必要である。これに対して、水焼入れなどの10<sup>3</sup>K/s以下の冷却速度においてもアモルファス相が生成する、いわゆる大きなガラス形成能をもつアモルファス合金は、Pt-Ni-PやPd-Cu-Siなどの貴金属-半金属系に限られており<sup>5)</sup>、最近の約20年間この貴金属系合金のアモルファス形成能を上回る合金系はみいだされていなかった。このような状況下において、井上らは1989年以後、Mg-TM-Ln (TM:遷移金属、Ln:希土類金属)系のMg基合金<sup>6)</sup>、Ln-Al-TMやLn-Ga-TM系のLn基合金<sup>7)</sup>、Ti-TM<sub>1</sub>-TM<sub>2</sub>系のTi基合金<sup>8)</sup>、Zr-Al-TM<sup>9)</sup>、Zr-Ga-TM<sup>10)</sup>、Zr-TM<sub>1</sub>-TM<sub>2</sub><sup>11)</sup>系のZr基合金およびHf-Al-TM、Hf-Ga-TM、Hf-TM<sub>1</sub>-TM<sub>2</sub>系のHf基合金<sup>12)</sup>などの数多くの合金系において、10<sup>3</sup>K/s以下の冷却速度においてもアモルファス単相が得られ、そのガラス形成能が今日まで報告されているアモルファス合金中最大である<sup>13)</sup>ことを明らかにしている。

このような大きなガラス形成能をもつ合金では冷却速度がわずかに増大しても凝固開始温度は大きく低下する傾向にある。酸化物ガラスなどと同様に、冷却速度と過冷度の関係からアモルファス相の形成の臨界冷却速度を決めることができる<sup>14)</sup>。この実験データから求めたLa-Al-Ni系のアモルファス形成の臨界冷却速度( $R_c$ )の組成依存性を図1に示す。 $R_c$ はLa<sub>55</sub>Al<sub>25</sub>Ni<sub>20</sub>で約90 K/sの極小値を示し、その組成からはずれるに従って増大す

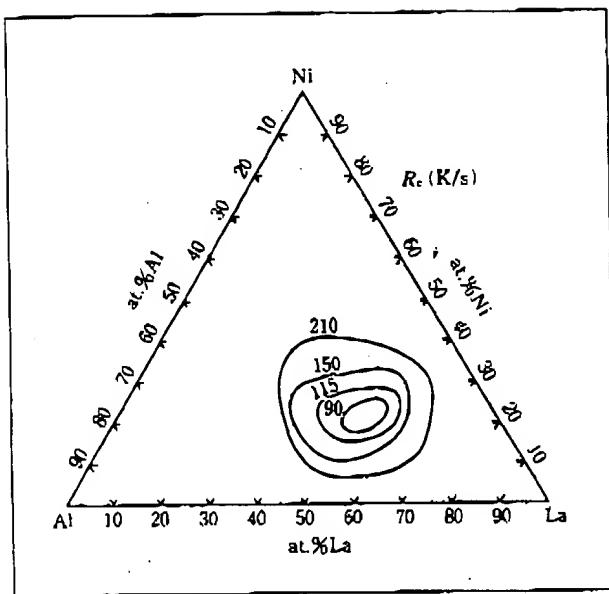


図1 La-Al-Ni系合金のアモルファス相生成の臨界冷却速度( $R_c$ )の組成依存性

る。しかし、10~45 at % Al, 10~40% Ni の広い組成範囲で  $R_c$  が 210 K/s 以下の大きなガラス形成能を有している。また、 $R_c$  が 210 K/s 以下である合金の換算ガラス化温度( $T_g/T_m$ )は、0.65以上の大さな値となっている。上記した3元系合金での大きなアモルファス形成能は、構成元素の原子寸法差が互いに大きいこと、構成元素どうしが負の大きな混合熱を有していること、および結晶化において構成原子の大きな再配列を必要とすることに起因すると推察されている<sup>11</sup>。

## バルク状アモルファス合金の作成と性質

前項に示した 10<sup>3</sup> K/s 以下の  $R_c$  をもつ合金系において、銅鋳型への普通鋳造法および高圧鋳造法を用いることにより、板あるいは丸棒のアモルファスバルク材の作製を試みた<sup>11</sup>。写真1は鋳造圧力 63 MPa, 射出速度 1.7 m/s の高圧鋳造条件下で作製した La<sub>55</sub>Al<sub>25</sub>Ni<sub>10</sub>Cu<sub>10</sub>アモルファス合金の丸棒と板材の概観を示している。9 mm 径の丸棒および厚さ 5 mm, 幅 10 mm の板材を含むすべての鋳造材は、結晶粒界を含まないアモルファス合金に特徴的な良好な表面光沢をもっている。この方法により得られたアモルファス丸棒においては、最大直径( $d_m$ )は  $R_c$  の低下に伴い増大する明瞭な相関性が認められている。

さらに、これらのアモルファス丸棒においても明瞭な

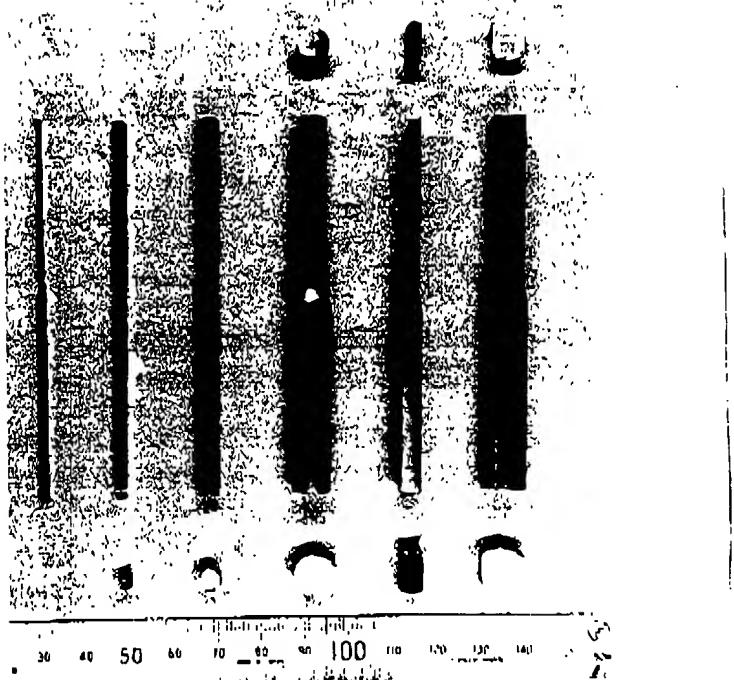


写真1 高圧ダイカスト法で作製した La<sub>55</sub>Al<sub>25</sub>Ni<sub>10</sub>Cu<sub>10</sub>アモルファスバルクの表面概観と断面形態

ガラス遷移と過冷却液体域が現れ、 $T_g$ ,  $T_x$ ,  $\Delta T_x$  および結晶化の発熱量( $\Delta H_x$ )などで評価される熱的安定性は単ロール急冷法で得た厚さ約 20  $\mu\text{m}$  の同一組成のアモルファスリボンと同じであることが確かめられている<sup>11</sup>。したがって、試料の厚さが最大450倍も異なるても、アモルファス相の構造や熱的安定性はほぼ同じであるといえる。

高圧鋳造法で得たミリメートル厚さのアモルファス合金が単ロール法で得たミクロメートル厚さのアモルファス薄帯と同じ機械的性質を示すか否かを明らかにすることは、バルク材を成形加工して得られる材料の機械的性質を評価する上で重要である。アモルファス La<sub>55</sub>Al<sub>25</sub>Ni<sub>10</sub>Cu<sub>10</sub>合金の直径 3 mm の丸棒材の引張強さ( $\sigma_t$ )とピッカース硬さ( $H_v$ )は室温でそれぞれ 720 MPa, 270 であり、アモルファス薄帯に比べて、 $H_v$  は同じであるが、 $\sigma_t$  は約20%低くなっている。 $\sigma_t$  の低下は高圧鋳造材中に存在する気泡のためと考えられる。この気泡はその後の成形加工により消滅すると予想されるため、成形材の機械的強度はアモルファス薄帯と同等であると思われる。

## アモルファス合金の過冷却液体域での基礎物性

本項では、基礎物性として、過冷却液体の安定性や微細成形性と密接に関係している比熱、貯蔵弾性率( $E'$ )、損失弾性率( $E''$ )、緩和時間( $\tau$ )、ひずみ速度感受性指数( $m$ 値)および粘性係数( $\eta$ )などを示し、成形加工性の立場からみた過冷却液体の特徴を明らかにする。

アモルファス固体と過冷却液体の比熱差を検討するために、図2は $\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{10}$ 高圧铸造材の作製したままの状態とこれを一度過冷却液体域まで加熱した試料の比熱( $C_{p,q}$ と $C_{p,s}$ )の温度依存性を示している<sup>11)</sup>。 $C_{p,q}$ と $C_{p,s}$ で囲まれた熱量、 $\Delta H_f = \int \Delta C_p (= C_{p,s} - C_{p,q}) \geq 0) dT$ は加熱に伴う不可逆な構造緩和量に対応しており、急冷時に導入された過剰な自由体積の消滅のほかに、組成的や幾何学的な短範囲規則性の高まりによる内部エネルギーの低下により生じる。このように、アモルファス固体内では作製条件や熱処理条件の違いを反映した比熱の変化がみられるが、約500 Kから $T_x$ (535 K)までの温度域では比熱は一定値を示し、 $C_{p,q}$ と $C_{p,s}$ の差はみられない。これは、過冷却液体域では構成原子の拡散が容易になる結果、比熱測定に要する時間よりも緩和時間が短くなり、以前の熱履歴が消滅した内部平衡状態にあることを示している。また、過冷却液体はアモルファス固体に比べて高い比熱とエントロピーを有しており、その差はそれぞれ $12.1 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ および $0.024 \text{ J/mol}$ である。

ガラス遷移に伴い、強制振動法により測定した $E'$ 、 $E''$ 、 $\tan \delta (= E''/E')$ および $\tau$ も大きく変化する。例として、 $\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Ni}_{10}$ アモルファス合金の結果を図3に示す<sup>12)</sup>。アモルファス固体から過冷却液体への遷移に伴い、 $E'$ は $28.9$ から $0.6 \text{ GPa}$ に減少し、一方 $E''$ と $\tan \delta$ はそれぞれ $1.02$ から $9.79 \text{ GPa}$ 、 $3.17 \times 10^{-2}$ から $2.7$ に大きく増大し、過冷却液体域での温度上昇に伴い、 $E'$ の減少および $E''$ と $\tan \delta$ の増大はより顕著になっている。また、 $\tau$ は過冷却液体域では $T_g$ での約 $15 \text{ s}$ から $T_x$ 直下での約 $0.01 \text{ s}$ まで大きく減少する。

アモルファス固体に比べて、大きな比熱とエントロピー、小さな $E'$ と大きな $E''$ および短い $\tau$ をもつ過冷却液体の引張応力での変形挙動を応力急変法により調べた。図4は各変形温度における流動応力 $\sigma$ とひずみ速度 $\dot{\epsilon}$ との関係を示している<sup>13)</sup>。この関係を超塑性現象の示性式 $\sigma = K \dot{\epsilon}^m$ で整理すると、各直線の傾き、すなわち歪速度感受性指数 $m$ 値はすべての温度において $m = 1.0$

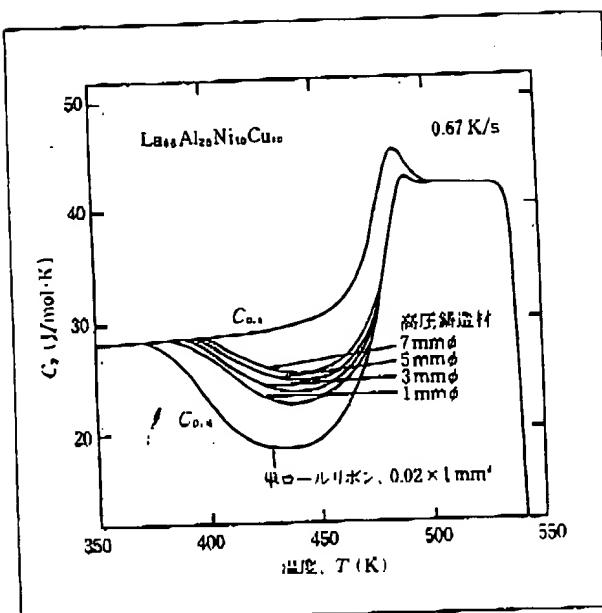


図2 高圧铸造法により作製した $\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{10}$ アモルファス丸棒の比熱( $C_p$ )の温度依存性。単ロール法で作製した $20 \mu\text{m}$ 厚さのアモルファスリボンの $C_p$ も比較のために示されている

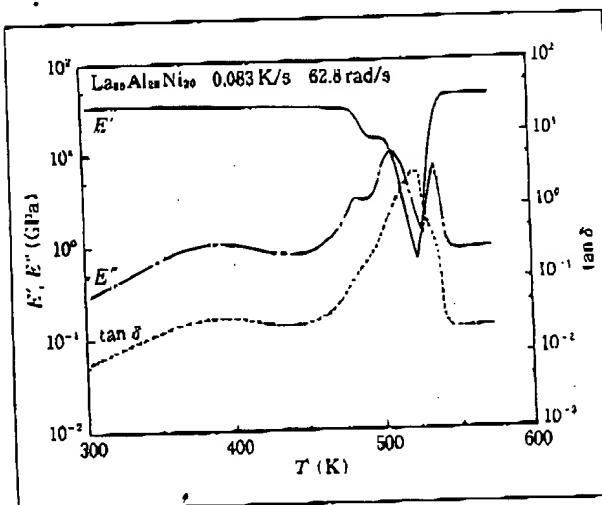


図3  $\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Ni}_{10}$ アモルファス合金における貯蔵弾性率( $E'$ )、損失弾性率( $E''$ )および $\tan \delta (= E''/E')$ の加熱による変化

となる。これは、過冷却液体域での変形がニュートン粘性流動であることを示している。そこで、伸び粘性係数 $\lambda$ を導入することにより、 $\sigma = \lambda \dot{\epsilon}$ と表すことができる。

ところで、図4では、変形温度の上昇とともに、変形速度が高歪速度側へ移行することが示されているが、これは $\lambda$ が温度依存性を有していることを意味している。そこで、その変化を図5のように整理すると、A, Bを

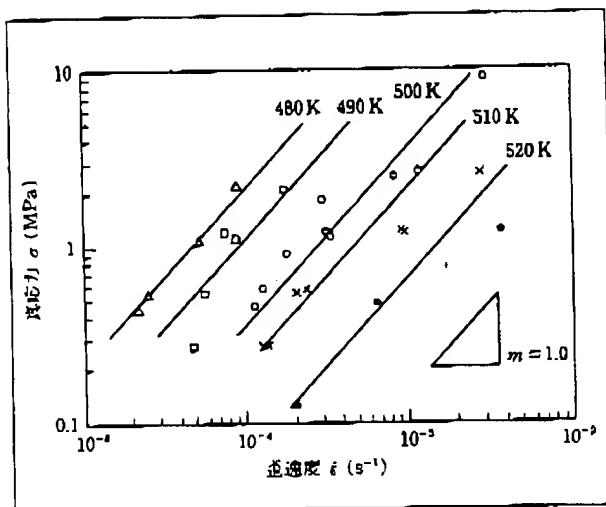


図4 La<sub>65</sub>Al<sub>25</sub>Ni<sub>20</sub>アモルファス合金の過冷却液体域における真応力と歪速度との関係

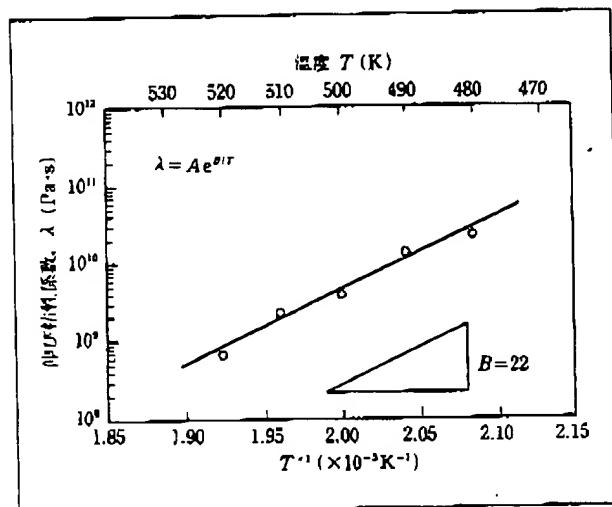


図5 La<sub>65</sub>Al<sub>25</sub>Ni<sub>20</sub>アモルファス合金の過冷却液体域での粘性係数(λ)の温度依存性

定数,  $T$  を絶対温度として,

$$\lambda = A e^{\beta T} \quad \text{あるいは} \quad \ln \lambda = A + B/T$$

と表すことができ、一般に液体の  $\lambda$  が温度に対して指数関数的に減少するという、いわゆる Andrade の式が成立している。また、La-Al-Ni のアモルファス合金におけるひずみ速度は  $10^{-6} \sim 10^{-2}$  の範囲にあり、代表的な微細結晶粒超塑性合金である Zn-22% Al 合金のひずみ速度<sup>(14)</sup>と同程度である。

### 過冷却液体域での微細成形特性

先に述べたように、アモルファス合金やその過冷却液体では、長範囲の規則構造が存在しないために、結晶異

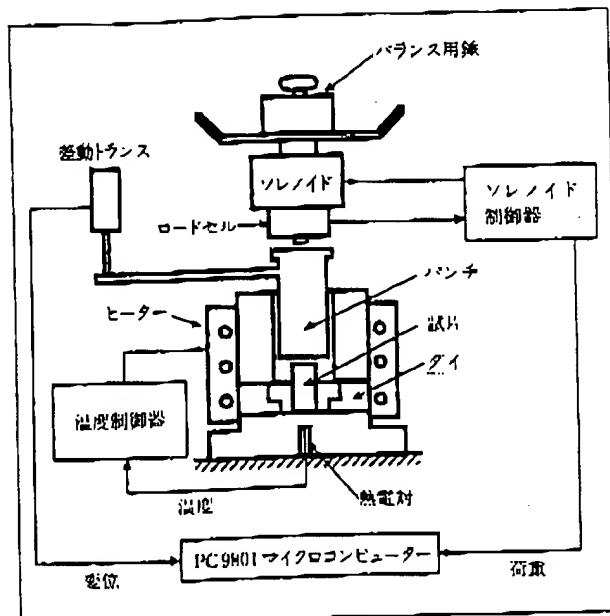
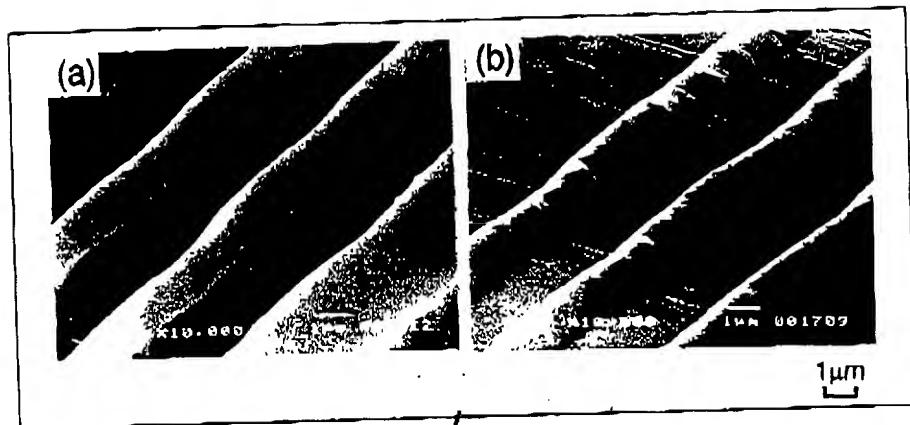


図6 本研究に使用したマイクロ鋳造装置

方性がなく、また格子欠陥、粒界、偏析などがなく、等方均質である。したがって、多結晶体の変形における結晶異方性に基づく不均一変形、あるいは粒界とその近傍における変形および粒内変形などによる不均一変形、さらには空孔、キャビティなどの欠陥が発生することなく幾何学的連続性が保持されるための調整メカニズムの生成など、μm オーダーでの変形に伴う準巨視的あるいは微視的諸問題に対しきわめて良好な特性を示すことが期待される。そこで、最初に μm オーダーの微細成形性について紹介する。

微細成形特性はマイクロ V 溝ダイ (工具) へのなじみを調べることにより評価できる<sup>(15)</sup>。マイクロ V 溝ダイは、(100) 単結晶シリコンを用い、電子描画装置によるフォトリソグラフィー法と異方性エッティング法により、底角 70.6°、溝幅  $W = 1, 2, 5, 10, 20 \mu\text{m}$  の V 溝を創成することにより作成した。V 溝へのアモルファス合金の流入は、図 6 に示すマイクロ鋳造装置を用いて行った。本装置では、任意の荷重、ひずみの速度、温度サイクル下の鋳造が可能である。試片は、表面を研磨処理した 5 × 5 × 0.1 mm のアモルファス薄板を用い、アルゴン雰囲気中で開放鋳造を行った。写真 2 は V 溝幅  $W = 2 \mu\text{m}$  のシリコン V 溝ダイおよびそのダイを用いて成形加工を行った後の試片形状の走査電顕写真 (SEM) を示している。成形試片の断面形状を SEM により観察し、コンピュータによる画像処理を行って、V 溝工具への充填率  $R_f$  (= 流入面積/V 溝面積 × 100)、先端の曲率  $\rho$  (= 1/先端曲率

写真2  $\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Ni}_{20}$  アモルファス合金の微細成形性試験。(a)(100)シリコンV溝ダイ, (b)成形後の試験片形状(初期応力  $\sigma_0=10 \text{ MPa}$ , 成形温度  $T=500 \text{ K}$ , 成形時間  $t=1000 \text{ s}$ )



半径)を求め、微細成形性の評価指標とした。

V溝をもったマイクロダイを用いて評価した場合、加工時間  $t$  の経過とともに、V溝工具への充填率  $R_f$  が増大して、工具への材料流入が進行すること、それに伴い流入材料の先端における曲率  $\rho$  が大きくなり、先端形状が鋭くなりつつ工具形になじんでいくことが明らかにされている。たとえば、V溝幅  $W=10 \mu\text{m}$ 、温度  $T=500 \text{ K}$ 、初期負荷応力  $\sigma_0=10 \text{ MPa}$  の場合、 $t=150 \text{ s}$  で  $R_f$  は 80% に成形され、 $t=1000 \text{ s}$  にいたると  $R_f=98.9 \%$  とほぼ完全に成形される。また、 $W$  が  $R_f$  と  $\rho$  に及ぼす影響が調べられている。 $W=10 \mu\text{m}$  以上では、V溝への流入面積(体積)が大きいにもかかわらず、 $R_f$  が 98% 以上の高い成形性を保っているが、 $W=10 \mu\text{m}$  付近より徐々に低下し、 $W=2 \mu\text{m}$  では  $R_f$  は約 90% となる。さらに  $W$  が減少するに伴い成形性はさらに低下する。しかしながら、先端の曲率  $\rho$  は  $W$  の減少に従って増大しており、すなわち V溝先端の曲率半径  $\tau$  は小さくなっている。微細な成形が行えることを示している。このことは、過冷却液体域では  $\mu\text{m}$  オーダーの優れた微細成形能があることを示している。

### 極微細成形特性

V溝ダイへのなじみ性試験より、La-Al-Ni アモルファス合金は、粘性流動変形を利用することにより、10 MPa 以下の低応力下においても十分な  $\mu\text{m}$  オーダーの微細成形能をもつことが明らかになった。さらに、結晶構造をもたない等方均一材料であることを考慮すると、理論上はナノメートルオーダーの極微細成形加工が可能である。そこで、単結晶シリコンウェハのラッピング面の転写性を調べた<sup>13)</sup>。鋳造アモルファス合金の表面をあらかじめエメリーペーパー (#1000) にて研磨し、写真3(b)に示す  $\mu\text{m}$  オーダーの凹凸面を形成した後、シリコン平滑面

(写真3(a)) に対して、 $T=500 \text{ K}$ 、 $\sigma_0=10 \text{ MPa}$ 、 $t=800 \text{ s}$  で閉塞鍛造を行った結果を写真3(c)に示す。試験前の凹凸はほぼ完全に消滅し、ナノメートルオーダーでシリコン平滑面によくなじんでいる様子がわかる。この結果から、アモルファス合金の過冷却液体域でのニュートン粘性流動を利用した加工により、ナノメートルオーダーの極微細成形が可能であるといえる。

### マイクロ歯車の試作

アモルファス合金の過冷却液体域での良好な極微細成形特性が明らかになったので、その応用の一例として、閉塞鍛造によりマイクロ歯車の試作を行った<sup>14)</sup>。 $50 \mu\text{m}$  のワイヤ放電加工を用いて作成したモジュール 0.1、ピッチ円直径 1 mm、厚さ 1 mm の歯車の金型に、同一組成の直径 2 mm の円柱状  $\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Ni}_{20}$  アモルファスバルク材を 500 K の温度でポンチ応力 30 MPa で 1000 s 間閉塞鍛造し、歯車の成形加工を行った。写真2 はこのようにして得られたアモルファス合金歯車の外観を示しており、過冷却液体域で極微細成形が可能であることを実証している。

### まとめと今後の展望

大きなアモルファス形成能と広い過冷却液体域をもつアモルファス合金が La 基、Mg 基、Ti 基、Zr 基および Hf 基合金においてみいだされ、しかもこれらのアモルファス合金が鋳造法によってバルク材として作成できることを、主として La-Al-Ni 系合金を例にあげて概説した。また、La-Al-Ni アモルファス合金の過冷却液体の基礎物性を示すとともに、これらの過冷却液体の微細成形特性を評価した。この特徴を利用することにより、Zn-Al 系超塑性合金でも得られない良好な表面の平滑性と充填度をもったマイクロ歯車を創製することに成功した。本

写真3  $\text{La}_{25}\text{Al}_{25}\text{Ni}_{20}$  アモルファス合金のナノ形状転写性。(a)(100)  
Si ラッピング面, (b)成形前の試片  
形状, (c)成形後の試片形状( $\sigma_t=10$   
MPa,  $T=500$  K,  $t=800$  s)

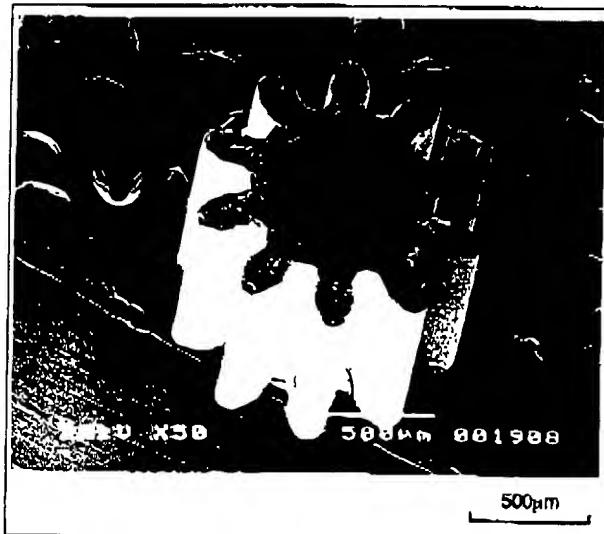
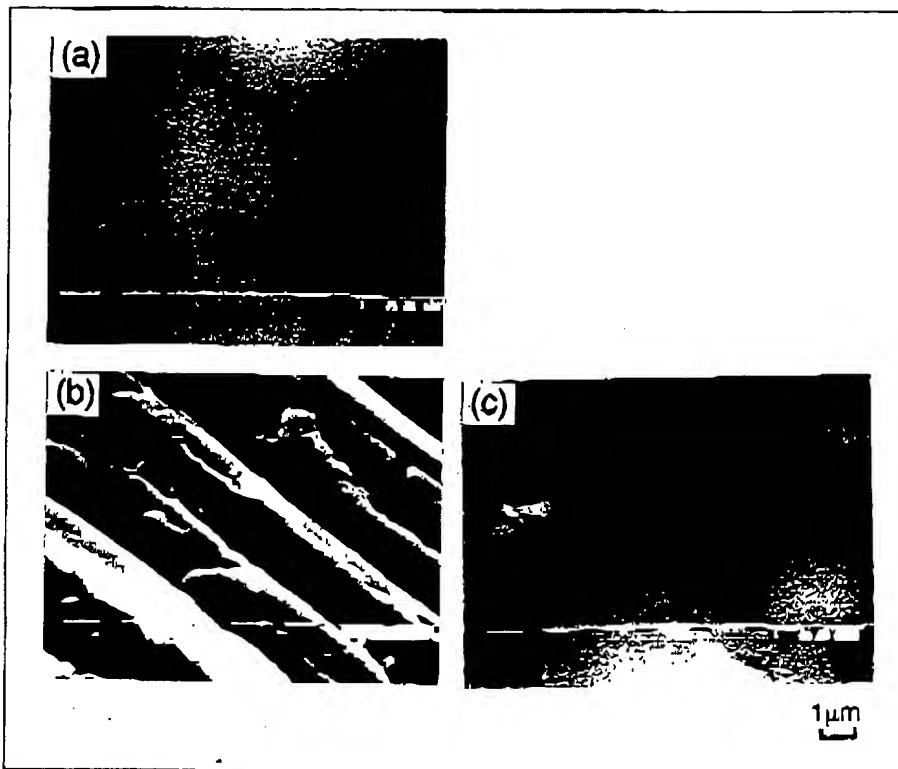


写真4  $\text{La}_{25}\text{Al}_{25}\text{Ni}_{20}$  アモルファス合金マイクロ歯車。モジ  
ュール  $m=0.1$  mm, ビッチ同直徑  $D_p=1$  mm, 閉塞鍛造のボ  
ンチ応力  $\sigma_t=30$  MPa, 成形温度  $T=500$  K, 成形時間  $t=$   
1000 s

稿では、La-Al-Ni 系アモルファス合金の結果を中心に紹介しているが、同様な結果は他の大きなアモルファス形成能をもつ Mg 基や Zr 基などのアモルファス合金においても得られることが期待される。また、この過冷却液体の基礎物性と微細成形特性から、歯車の形状と寸法

をさらに複雑化、小型化することも容易であると考えられる。いずれにしても、アモルファス合金の等方かつ均質な材料特性と過冷却液体の大きな粘性流動性を利用することにより、超塑性結晶材料でも得られないナノメートルスケールで平滑な表面をもつ微小機械部品の作成に関する研究は緒についた段階にあり、今後の発展が大いに期待できる。

#### 参考文献

- 1) A. Inoue, T. Zhang and T. Masumoto, Proc. 8th Int. Conf. on Liquid and Amorphous Metals, Wien, August 1992, in press
- 2) A. Inoue, A. Kato, T. Zhang, S.G. Kim and T. Masumoto, Mater. Trans., JIM, 32 (1991) 609
- 3) A. Inoue, T. Nakamura, N. Nishiyama and T. Masumoto, Mater. Trans., JIM, 33 (1992) 937
- 4) A. Inoue, T. Zhang and T. Masumoto, Mater. Sci. Eng., A 133 (1991) 1125
- 5) H.S. Chen, Rep. Prog. Phys., 43 (1980) 353
- 6) A. Inoue, K. Ohsera, K. Kita and T. Masumoto, Jpn. J. Appl. Phys., 27 (1988) L2248
- 7) A. Inoue, T. Zhang and T. Masumoto, Mater. Trans., JIM, 30 (1989) 965
- 8) A. Inoue, T. Zhang and T. Masumoto, Mater. Trans., JIM, 31 (1990) 177
- 9) T. Zhang, A. Inoue and T. Masumoto, Materials

Letters, 14 (1992) in press

10) G. Fonteneau, A. Bouaggad and J. Lucas, Proc. 4th Int. Symp. Halide Glasses, Moutery, Calif., January (1987)

11) A. Inoue, T. Nakamura, T. Sugita and T. Masumoto, Mater. Trans., JIM, 34 (1993) No. 4, in press

12) N. Okumura, A. Inoue and T. Masumoto, Mater. Trans., JIM, 32 (1991) 593

13) 早乙女廉典, 伊東明俊, 三輪誠治, 井上明久, 第43回塑性加工連合講演概要集, 1992年10月, p. 441

14) 早乙女廉典, 松崎俊雄, 佐藤 洋, 天田重慶, 第43回塑性加工連合講演概要集, 1992年10月, p. 619

(いのうえ・あきひさ／東北大学金属材料研究所)  
(さおとめ・やすのり／群馬大学工学部)

### 技術文化ブックス 1

# 金属の文化史

産業考古学会鉱山金属分科会代表・黒岩俊郎編  
定価3,090円(本体価格3,000円) A5判・255頁

## 第Ⅰ章 鉄の歴史

古代の鉄生産の開始時期  
家康の大砲は鋳造か鍛造か  
千草鉄山について  
古文書からみた山陰地方のたたら  
幕末反射炉の形態の再検討  
垂山反射炉の修理を終えて  
幕末反射炉の石炭燃料  
佐比内鉄鉱山遺跡の発掘調査  
文久山高炉と芦文十郎  
耐火レンガ, 幕末から明治へ  
南極隕鉄が解明した鉄の歴史

## 第Ⅱ章 非鉄金属の歴史

群雄割拠と金銀銅  
武田信玄と金山遺跡  
阿仁鉱山の産業遺跡  
採鉱の歴史と産業遺跡  
日立鉱山の煙害対策と気象観測

## 付録 金属文化マップ

博物館・資料館・産業遺跡

発行 (株) アグネ

〒169 東京都新宿区西早稲田3-31-9第2桂城ビル  
電話(03)3208-4011 振替 東京6-98975